

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3905311 A1

⑤1 Int. Cl. 5:
B01F 17/00
B 01 F 17/42
D 21 C 3/00

②1 Aktenzeichen: P 39 05 311.3
②2 Anmeldetag: 21. 2. 89
④3 Offenlegungstag: 23. 8. 90

DE 3905311 A1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Blank, Heinz Ulrich, Dipl.-Chem. Dr.; Schnegg, Peter,
Dipl.-Chem. Dr.; Wohlrab, Klaus, Dipl.-Ing., 5068
Odenthal, DE; Petroll, Hans-Werner, Dipl.-Ing., 5067
Kürten, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Anthrachinon/Tensid-Gemische, ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft einfach herstellbare, nicht staubende, frei fließende und in wäßrigem Medium gleichmäßig dispergierbare Anthrachinon/Tensid-Gemische, die 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des AQ, flüssiger, nicht ionischer Tenside enthalten, die Herstellung der Gemische und ihre Verwendung in Holzaufschlußverfahren zur Zellstoffgewinnung.

DE 3905311 A1

Es ist bekannt (siehe z.B. EP-A 6 201), Anthrachinon als Hilfsmittel in Holzaufschluß-Verfahren zu verwenden und es den Holzaufschlußlösungen vorteilhafterweise nicht als solches, sondern in Form von stabilen Dispersionen oder in wäßrigen Medien dispergierbaren Anthrachinon/Tensid-Gemischen zuzusetzen.

Die bislang bekannten, z.B. in der EP-A 6 201 beschriebenen Anthrachinon/Tensid-Gemische (im folgenden abgekürzt als AQ/Tensid-Gemische bezeichnet) haben jedoch den Nachteil, daß ihre Herstellung zu aufwendig ist — die Gemische werden entweder durch Vermahlen von Anthrachinon und Tensiden in Trok-
kenzerkleinerungsapparaten wie Kugelmühlen usw. auf Korngrößen $< 10 \mu\text{m}$ oder aber durch Zerstäubungstrocknung entsprechender wäßriger tensidhaltiger Anthrachinon-Dispersionen erhalten. Außerdem haben diese bekannten AQ/Tensid-Gemische den Nachteil, daß sie stark stauben und daß deshalb ihre Anwendung arbeitshygienische und sicherheitstechnische Probleme aufwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man einfach herstellbare, nicht staubende, trotzdem aber frei fließende und in wäßrigen Medien gleichmäßig dispergierbare AQ/Tensid-Gemische erhält, wenn man Anthrachinon in handelsüblicher Teilchengröße mit geringen Mengen, nämlich Mengen $< 5 \text{ Gew.}\%$ bezogen auf das Gewicht des Anthrachinons, eines flüssigen nichtionischen Tensides vermischt. Überraschenderweise reicht diese geringe Menge des flüssigen nichtionischen Tensids aus, das bei der Anwendung des Anthrachinons auftretende Stauben zu verhindern, ohne jedoch zu seiner Verklumpung zu führen und zugleich das Anthrachinon soweit zu hydrophilieren, daß es sich schnell und gleichmäßig in wäßrigen Medien, z.B. den Holzaufschlußlaugen, dispergieren läßt. Die Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden flüssigen nichtionischen Tenside ist deshalb überraschend, weil in den Ausführungsbeispielen der EP-A 6 201 ausschließlich anionische Tenside verwendet und diese vorzugsweise in wesentlich größeren Mengen eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft daher in wäßrigen Medien dispergierbare AQ/Tensid-Gemische, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Anthrachinons, eines (oder mehrerer) flüssigen (flüssiger) nichtionischen Tensids (Tenside) enthalten.

Als flüssige nichtionische Tenside werden im Rahmen der Erfindung alle nichtionischen Tenside mit einem Schmelzpunkt $< 100^\circ\text{C}$ bezeichnet, d.h. alle die nichtionischen Tenside, die bei den bei der Herstellung der Gemische vorkommenden Temperaturen flüssig sind.

Die Teilchengröße des in den erfindungsgemäßen AQ/Tensid-Gemischen enthaltenen Anthrachinon kann zwischen 2 und $500 \mu\text{m}$ liegen; bevorzugt wird Anthrachinon mit einer handelsüblichen Teilchengröße, d.h. mit einer Teilchengrößenverteilung, bei der rund 90 % der Teilchen $10 - 200 \mu\text{m}$ groß sind.

Als flüssige nichtionische Tenside kommen vor allem substituierte Polyglykolether (Ethylenoxidaddukte wie sie in K. Lindner, Tenside — Textilhilfsmittel — Waschrohstoffe, 2. Auflage (1964) auf Seiten 865 bis 917 beschrieben sind) in Betracht. Besonders bewährt haben sich die Polyglykolether alkylierter Phenole, Naphthole und zweikerniger aromatischer Hydroxyverbindungen. Unter diesen Polyglykolethern alkylierter Phenole und

Naphthole und zweikerniger aromatischer Hydroxyverbindungen haben sich besonders die Ethylenoxid-Addukte bewährt, die nur 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Ethylenoxid-Einheiten je Mol Phenol, Naphthol oder zweikerniger aromatischer Hydroxyverbindung aufweisen. Vertreter der bevorzugt verwendeten Ethylenoxidaddukte seien beispielsweise die Additionsprodukte von 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Mol Ethylenoxid an Butylphenol, Hexylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol, Butyl-naphthol, Dibutyl-naphthol, Oxydiphenylether, Tolyphenol, Tolykresol, Phenylkresol, Xylphenol, Oxyditolyether, Benzylkresol und Benzylphenol genannt.

Als Vertreter der in den erfindungsgemäßen AQ/Tensid-Gemischen zu verwendenden flüssigen nichtionischen Tenside seien beispielsweise die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Ethylenoxidaddukte genannt:

Tabelle 1

Grundkörper	Anzahl der Ethylenoxideinheiten
Dodecylalkohol	7
Hexadecylalkohol	8
Fettalkoholgemisch ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$)	10
Octadecylalkohol	19
Stearinsäureamid	12
Ölsäuremonoethanolamid	6
Ölsäure	6
Nonylphenol	6
Nonylphenol	10
Nonylphenol	15
Methylphenylethyl-phenol	16
Stearylamin	20
Tolykresol	12
Oxidiphenyl	18
Rizinusöl	10
Kokosfett	5
Benzylphenylphenol	14
N-Methylstearylamin	20
Dibutyl-naphthol	8

In den zur Herstellung der vorbekannten AQ/Tensid-Gemische verwendeten Verfahren wurden die Komponenten miteinander vermahlen oder durch (Zerstäubungs) Trocknung aus den Komponenten hergestellter Dispersionen erhalten. Im Gegensatz zu diesen bekannten Verfahren werden die erfindungsgemäßen AQ/Tensid-Gemische durch einfaches Vermischen der Komponenten hergestellt.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren AQ/Tensid-Gemischen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Anthrachinon und flüssiges (flüssige) nichtionogenes (nichtionogene) Tensid(e) miteinander vermischt.

Üblicherweise wird das Vermischen bei Raumtemperatur vorgenommen; wird jedoch zur Herstellung der Mischungen ein aus dem Produktionsgang kommendes, noch auf höherer Temperatur befindliches AQ eingesetzt, so kann das Vermischen auch bei diesen höheren Temperaturen vorgenommen werden.

Die erfindungsgemäßen AQ Tensid-Gemische eignen sich besonders für die Anwendung in Holzaufschlußverfahren zur Zellstoffgewinnung. Die Gemische lassen

sich, da sie nicht staubend sind und ein gutes Fließverhalten aufweisen, unmittelbar auf die auf einem Förderband dem Kocher zugeführten Holzschnitzel aufstreuen oder nach dem Dispergieren in Wasser, z.B. in Form einer 20%igen Anthrachinon-Dispersion, kontinuierlich den Kochlaugen zudosieren.

Die Erfindung betrifft daher ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen AQ/Tensid-Gemische in Holzaufschlußverfahren zur Zellstoffgewinnung.

Beispiel 1

124,4 g Anthrachinon (mittlere Teilchengröße: etwa 50 µm) werden in einem Labormixgerät ohne mahlende Wirkung mit 0,6 g eines Adduktes aus 1 Mol Tolykresol und 12 Mol Ethylenoxid 10 Minuten vermischt.

Es wird ein nicht staubendes, frei fließendes Pulver erhalten.

Beim Aufstreuen dieses Pulvers auf eine Wasseroberfläche geht dieses auch ohne Verrühren unmittelbar unter. Das am Boden des Gefäßes liegende Anthrachinon ergibt beim Aufrühren eine gleichmäßige, förder- und dosierbare Suspension.

AQ/Tensid-Gemische mit gleichen Eigenschaften wurden ebenfalls beim Vermischen der in der nachstenden Tabelle 2 angegebenen Mengen an AQ und nichtionischen Tensiden erhalten:

Tabelle 2

AQ [g]	Tensid [g]	Grundkörper	Anzahl der Ethylenoxid- Einheiten
99,6	0,4	Nonylphenol	10
198,0	2,0	Nonylphenol	20
99,8	0,2	Nonylphenol	6
32,5	0,25	C ₁₂ -C ₁₈ -Alkohol-Gemisch	10
99,8	0,2	Tolykresol	10
49,7	0,3	Laurinsäure	7
49,7	0,3	Ölsäure	6
49,7	0,3	Rizinusöl	10
49,8	0,2	Laurylalkohol	5
49,8	0,2	Laurylalkohol	7
49,8	0,2	Laurylalkohol	10
49,7	0,3	Laurylalkohol	20
49,8	0,2	Stearylalkohol	8
99,7	0,3	Benzyl-Phenylphenol	14

Streut man Anthrachinon ohne Tensidzusatz auf eine Wasseroberfläche, so wird das Anthrachinon nicht benetzt und schwimmt auf der Oberfläche. Auch durch intensives Rühren läßt sich keine homogene Anthrachinondispersion herstellen.

Beispiel 2

In einem Mischkessel, der mit auf einer rotierenden Welle angebrachten Mischelementen ausgestattet ist, werden 4990 kg Anthrachinon (mittlere Teilchengröße etwa 50 µm) in Bewegung gehalten und gleichzeitig mit 10 kg eines Additionsproduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol besprüht. Nach 15 Minuten ist der Mischvorgang beendet. Es wird ein nicht staubendes, frei fließendes Pulver erhalten. Das Gemisch läßt sich pneumatisch in einen Transportbehälter abfüllen.

Beim Aufstreuen einer Probe des Gemisches auf eine Wasseroberfläche sinkt das Anthrachinon unmittelbar zu Boden und läßt sich durch einfaches Rühren der Mischung vollständig in Wasser dispergieren.

Beispiel 3

In einen Mischkessel, der mit auf einer rotierenden Welle angebrachten Mischelementen ausgestattet ist, werden 3000 kg eines etwa 70°C heißen Anthrachinons (d.h. eines AQ, wie es nach der Trocknung im Produktionsprozeß anfällt) eingebracht und unter Bewegung mit 9 kg eines bei 55°C flüssig gehaltenen C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Polyglykolethers (Additionsprodukt von 30 Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Gemisch) besprüht. Nach 15 Minuten ist der Mischvorgang beendet, und das noch immer warme, frei fließende pulvrige Gemisch wird in Transportbehälter abgefüllt.

Beim Aufstreuen einer Probe des Gemisches auf eine Wasseroberfläche wird das AQ/Tensid-Gemisch sofort benetzt und sinkt runter. Schon bei mäßigem Rühren wird eine gleichmäßige Verteilung des Anthrachinons im Wasser erreicht.

Patentansprüche

1. In wäßrigen Medien dispergierbare Anthrachinon/Tensid-Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Anthrachinons, eines (oder mehrerer) flüssigen (flüssiger) nichtionischen (nichtionischer) Tensids (Tenside) enthalten.

2. AQ/Tensid-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Anthrachinons, eines (oder mehrerer) flüssigen (flüssiger) nichtionischen (nichtionischer) Tensids (Tenside) enthalten.

3. AQ/Tensid-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Anthrachinons, eines (oder mehrerer) flüssigen (flüssiger) nichtionischen (nichtionischer) Tensids (Tenside) enthalten.

4. AQ/Tensid-Gemische nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als flüssiges nichtionisches Tensid flüssige substituierte Polyglykolether enthalten.

5. AQ/Tensid-Gemische nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als flüssige substituierte Polyglykolether Ethylenoxidaddukte von alkylierten Phenolen oder Naphtholen oder von zweikernigen aromatischen Hydroxyverbindungen enthalten.

6. AQ/Tensid-Gemische nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylenoxidaddukte 4 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Alkylphenol, Alkyl-naphthol oder zweikerniger aromatischer Hydroxyverbindung enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen Medien dispergierbaren AQ/Tensid-Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrachinon mit 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Anthrachinons, eines flüssigen nichtionischen Tensids (flüssiger nichtionischer Tenside) vermischt.

8. Verwendung der in wäßrigen Medien dispergierbaren AQ/Tensid-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Holzaufschlußverfahren zur Zellstoffgewinnung.

- Leerseite -